

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-6562

⑬ Int. Cl.⁵C 08 F 210/10
212/08
222/08

識別記号

M J R
M J W
M L Q

庁内整理番号

9053-4 J
7211-4 J
7242-4 J

⑭ 公告 平成5年(1993)1月26日

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 三元共重合体

⑯ 特 願 昭59-246174

⑰ 公 開 昭61-126118

⑱ 出 願 昭59(1984)11月22日

⑲ 昭61(1986)6月13日

⑳ 発 明 者 島 田 英 俊 山口県徳山市大字徳山5000番地

㉑ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

審 査 官 鐘 尾 み や 子

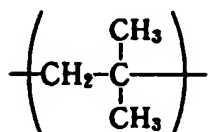
㉓ 参 考 文 献 特開 昭48-88189 (JP, A) 特公 昭40-7286 (JP, B 1)

1

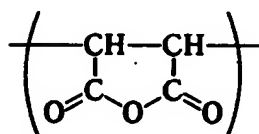
2

㉔ 特許請求の範囲

1 繰り返し単位

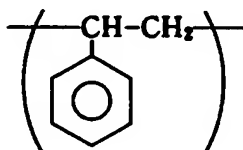


(a),



(b)

および



(c)

からなり、前記繰り返し単位の組成比(モル比)

が(a):(b):(c)=1:0.7~1.2:0.3~0.8であり、20

かつ、数平均分子量が、3000~500000である三元共重合体。

発明の詳細な説明

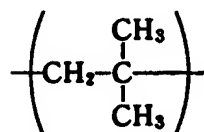
本発明は新規な三元共重合体に関し、詳しくは優れた接着剤や塗料の素材となるイソブチレン- 25 および無水マレイン酸-スチレン三元共重合体に関する。

従来、上記の接着剤等の素材として用いられる重合体としてイソブチレン-無水マレイン酸共重合体が知られている。しかしながら、この共重合体は溶媒に対する溶解性に乏しく、わずかにジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミドに溶解するのみであつたため、極めて取扱いが困難であつた。また、接着剤としての使用において、その接着性が充分でなく、改良の余地があつた。

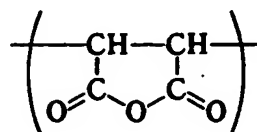
そこで、本発明者は上記問題点を解消した素材を開発すべく鋭意研究した結果、溶媒に対する溶解性の向上したものであつて、しかも接着力等に優れた新規な共重合体を見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

すなわち本発明は、繰り返し単位

15



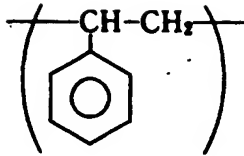
(a),



(b)

Best Available Copy

3

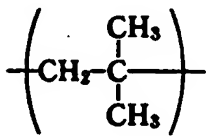


(c)

からなり、前記繰り返し単位の組成比 (モル比) が(a):(b):(c)=1:0.7~1.2:0.3~0.8であり、かつ、数平均分子量が、3000~500000である三元共重合体である。

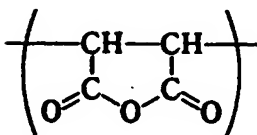
本発明の共重合体は新規な三元共重合体であり、

繰り返し単位



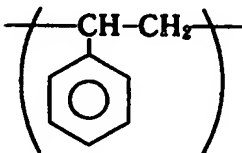
(a)、

すなわちイソブチレン単位、



(b)、

すなわち無水マレイン酸単位および



(c)、

すなわちスチレン単位からなるものである。この共重合体の分子量は3000~500000であり、より好ましくは5000~200000である。

また、前記繰り返し単位の組成比 (モル比) は(a)イソブチレン単位:(b)無水マレイン酸単位:(c)スチレン単位=1:0.7~1.2:0.3~0.8である。

このような三元共重合体は種々の方法により製造することが出来るが、通常は次の如き方法により製造する。

原料のイソブチレン、無水マレイン酸およびスチレンの配合割合は特に制限なく、目的とする三元共重合体の組成、用途等により適宜決定すれば良い。通常、イソブチレン1モルに対して、無水マレイン酸0.7~1.2モルであり、スチレン0.3~0.8モルである。

4

共重合反応は溶液重合、沈澱重合などの様様の方法で行なうことが出来る。いずれの方法で共重合反応を行なう場合でも触媒を用いる必要があり、触媒としては種々の触媒が使用し得るが、通常は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンパーヒドロオキシド、トールチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシドなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられる。触媒の使用量は全モノマー100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。触媒はそのまま、または希釈して使用する。その添加時期は重合の初期に全てを加えてもよく、または重合中に分割して添加してもよい。

共重合反応を行なうにあたり溶媒を用いるが、溶媒は種々のものが使用でき、沈澱重合法による場合の溶媒としては酢酸イソプロピル、酢酸エチル等が用いられ、この場合は生成する三元共重合体は溶媒に溶解せず共重合反応系外に沈澱する。一方、溶液重合法による場合の溶媒としてはN,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ニトロメタン、ニトロエタン等が用いられ、この場合は生成する三元共重合体は使用した溶媒に溶解する。

上記の如き原料、触媒および溶媒を用いて行なう共重合反応の条件は、いずれの重合方法の場合も同じでよく、温度は30~200℃、好ましくは45~150℃、圧力は常圧~30kg/cm²G、好ましくは常圧~10kg/cm²Gであり、反応時間は0.5~20時間、好ましくは1~10時間である。

次いで、溶媒や未反応原料を除去する等の通常の後処理を行なつて目的のイソブチレン-無水マレイン酸-スチレン三元共重合体を得られる。

本発明の三元共重合体は新規なものであり、接着性等に優れ、接着剤、塗料などの素材として極めて有用である。特にこの三元共重合体をアルカリ中和処理したものは、接着剤として極めて優れたものである。その他に、塗料バインダー、無機物バインダー、分散剤、乳化重合安定剤、金属補修剤、感熱記録紙用塗布剤、螢光体被覆材、鋳型材料、水溶性中子、金属防蝕材、粘薬用材料、アルカリ電池用材、廃タイヤ粉末ゴム用バインダー、炭酸カルシウム処理剤等の多岐の用途に対し極めて有効に利用し得るものである。

次に、実施例により本発明を詳しく説明する。

実施例 1

無水マレイン酸60g、スチレン31.8g、過酸化ベンゾイル0.6gおよびアセトニトリル460ccを1ℓオートクレーブに仕込み、ドライアイス-アセトン液にて冷却、脱気を行なった。

次に、イソブチレン37gを仕込み、400r.p.mにて攪拌しつつ110℃まで昇温し、2時間共重合反応を行なった。反応終了後、脱気し重合体溶液を水中に投入して共重合体を取り出した。このものを粉碎、乾燥して粉末状三元共重合体114gを得た。このものの数平均分子量は93000、密度1.23g/cm³、酸価度526mgKOH/gであった。

実施例 2

無水マレイン酸60g、スチレン31.8g、アゾビスイソブチロニトリル0.6gおよび酢酸イソプロピル460ccを1ℓオートクレーブに仕込み、ドライアイス-アセトン液で冷却、脱気を行なった。

次に、イソブチレン37gを仕込み、400r.p.mにて攪拌しつつ55℃まで昇温して6時間共重合反応を行なった。反応終了後、脱気処理して共重合体を取り出し、濾過、乾燥して粉末状共重合体59gを得た。このものの数平均分子量は154000、密度1.26g/cm³、酸価度530mgKOH/gであった。

共重合体の同定試験

上記実施例1、2で得られた共重合体について下記の試験を行ない、同定を行なった。

(1) 赤外吸収スペクトルの測定

市販イソブチレン-無水マレイン酸共重合体(關クラレ販売、「イソバン-04」)と比較したところ、1500cm⁻¹および1460cm⁻¹(芳香族C=Cの伸縮振動)と700cm⁻¹(芳香族C-Hの面外変角振動)が存在したこと以外は全く同様のピークが認められた。

(2) アセトン溶解試験

市販イソブチレン-無水マレイン酸共重合体(上記と同じ)0.2g、実施例1の共重合体0.2gおよび実施例2の共重合体0.2gを各々アセ

トン100ml中に加え、超音波法により溶解試験を行なった。その結果、実施例1および2の共重合体はいずれも15分後に完全に溶解したが、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体は溶解し難く、15分後に僅か50重量%溶解したのみであった。

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分取物中の酢酸ビニルの定性

実施例1および2の共重合体を3分画分取し、それぞれについて赤外吸収スペクトル測定を行なった結果、いずれの分取物にもスチレンの特性吸収(1500cm⁻¹、1460cm⁻¹および700cm⁻¹)が存在していた。

(4) 分別溶解法による分別物中のスチレンの定量

実施例1および2の共重合体について下記の2種の溶媒を使用し、分別溶解を行なった。

① アセトン/n-ヘキサン=8/2(重量比)

② アセトン/n-ヘキサン=9/1(重量比)

上記溶媒①による分別溶解後、さらに溶媒②で分別溶解を行なった。

次いで、それぞれの溶解物および溶媒②による不溶解分を赤外吸収スペクトル分析による定量した結果第1表に示す。なお、分別溶解の条件は下記のとおりである。

溶媒量: 100ml

溶解時間: 20分

溶解法: 超音波法

第 1 表

		スチレン含有量(重量%)	
		実施例 1	実施例 2
分別前		28	27
分別溶解物	①	27	28
	②	27	27
不溶解分		28	29

best Available Copy